

## MODIFIKASI ZEOLIT ALAM SEBAGAI MATERIAL MOLEKULAR SIEVE PADA PROSES DEHIDRASI BIOETANOL

Khaidir<sup>1</sup>, Dwi Setyaningsih<sup>2</sup>, dan Hery Haerudin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mahasiswa Pascasarjana Departemen TIP FATETA IPB

<sup>2</sup>Staff Pengajar Departemen TIP FATETA IPB

<sup>3</sup>Kepala R & D Pertamina Pulo Gadung

Email: <sup>1</sup>khaidirsufi77@yahoo.com; khaidir.tip07@gmail.com

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan metode modifikasi struktur zeolit alam sehingga memiliki ukuran pori yang sesuai untuk digunakan pada proses dehidrasi bioetanol dan memperoleh bioetanol dengan kadar yang dapat digunakan sebagai bahan bakar. Metode yang digunakan adalah dengan cara pemanasan campuran azeotropik etanol-air dalam labu destilasi yang dilewatkan melalui kolom yang telah diisi dengan zeolit molekular sieve. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa zeolit modifikasi (ZMS) memiliki karakteristik yang lebih baik untuk digunakan pada proses dehidrasi bioetanol dibandingkan dengan zeolit alam murni. Hasil yang diperoleh pada proses dehidrasi dengan menggunakan ZMS relatif lebih baik jika dibandingkan dengan zeolit komersil 3A dan zeolit alam. Konsentrasi bioetanol yang diperoleh dengan menggunakan ZMS mengalami peningkatan sebesar 3,41 %.

**Kata Kunci:** bioetanol, zeolit, dan dehidrasi bioetanol

### ABSTRACT

**MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE AS MOLECULAR SIEVE MATERIAL ON BIOETHANOL DEHYDRATION.** This study aimed to find a method of modification zeolite structure so it has a fit pore size to used on bioethanol dehydration process and acquiring bioethanol quality for fuel. The method used by heating the mixture of ethanol azeotropic and water at distillation flask which passed through on the column filled by zeolite molecular sieve. The result showed that zeolite modifications (ZMS) have a better characteristic for used on bioethanol dehydration process than natural zeolite. The result which obtained on dehydration process using ZMS was better rather than commercial zeolite 3 A and natural zeolite. Concentration of bioethanol obtained by using ZMS has increased 3,14%.

**Keywords:** bioethanol, zeolite, and bioethanol dehydration

### PENDAHULUAN

Penggunaan bahan bakar fosil telah banyak memberikan dampak yang kurang baik terhadap lingkungan. Pelepasan gas rumah kaca (karbon dioksida) ke atmosfer yang dihasilkan melalui pembakaran bahan bakar fosil berkontribusi terhadap pemanasan global. Di samping itu, karbon dioksida juga merupakan sumber utama polusi udara. Salah satu bahan bakar fosil yang banyak digunakan sebagai bahan bakar pada mesin kendaraan adalah bensin yang memberikan kontribusi yang sangat besar terhadap pencemaran udara. Beranjak dari hal tersebut di atas, maka perlu dicari sumber energi alternatif yang ramah lingkungan dan dapat mengurangi emisi gas rumah kaca di udara. Di antara berbagai sumber energi alternatif yang tersedia, bioetanol merupakan salah satu pilihan yang tepat karena di samping

dapat menurunkan emisi gas rumah kaca, juga bersifat *renewable*.

Bioetanol adalah etanol yang dihasilkan dari fermentasi glukosa (gula) yang dilanjutkan dengan proses destilasi. Proses destilasi hanya mampu menghasilkan etanol dengan persentase 95% yang dinamakan campuran azeotropik. Secara teoritis kita tidak akan bisa mendapatkan bioetanol murni dengan kadar lebih besar dari 97,2% melalui proses destilasi (Onuki, 2006).

Besarnya *grade* bioetanol yang dimanfaatkan sebagai campuran bahan bakar untuk kendaraan haruslah betul-betul kering dan "*anhydrous*" supaya tidak korosif, sehingga diperlukan bioetanol yang mempunyai *grade* sebesar 99,5-100% volume (*fuel grade bioethanol*). Permasalahan yang timbul jika bioetanol yang dihasilkan masih mengandung air sebesar (4-5%) adalah dapat

mempengaruhi kinerja mesin pembakar dan dapat menyebabkan terjadinya korosi pada mesin. Untuk memperoleh etanol dengan kadar lebih besar dari 99%, dapat dilakukan melalui proses dehidrasi (Nurdyastuti, 2005).

Campuran azeotropik tersebut dapat dipisahkan melalui beberapa metode yang telah umum dikenal, diantaranya destilasi azeotropik, dehidrasi melalui adsorpsi dan penyaring molekular (*molecular sieve*).

Destilasi azeotropik melibatkan penambahan bahan kimia ketiga yang disebut *entrainer* ke dalam sistem selama proses destilasi. Metode ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya : (1) Memerlukan input energi yang tinggi; (2) Memerlukan sistem yang kompleks dari kolom untuk regenerasi bahan pengisi (*entrainer*); (3) Ada kecenderungan etanol terkontaminasi dengan bahan *entrainer*; (4) Bermasalah dengan keamanan tempat penyimpanan bahan kimia yang mudah terbakar dan karsinogenik (misal benzena) (Kohl, 2004). Metode lain yang dapat digunakan dan lebih baik dari metode destilasi azeotropik adalah dengan menggunakan penyaring molekular (*molecular sieve*) yang dalam hal ini adalah zeolit.

Beberapa keuntungan menggunakan *molecular sieve* pada proses dehidrasi etanol antara lain :

1. Proses yang sangat sederhana, sehingga mudah diotomatisasi.
2. Proses inert, karena tidak menggunakan bahan kimia tambahan yang memerlukan penanganan tertentu yang mungkin dapat membahayakan para pekerja.
3. *Molecular sieve* dapat dengan mudah memproses etanol yang mengandung kontaminan dan dapat juga digunakan untuk dehidrasi bahan-bahan kimia lainnya.
4. Memiliki umur simpan yang lama (lebih dari 5 tahun).
5. Dapat diatur sebagai sistem yang berdiri sendiri atau terintegrasi dengan sistem destilasi (Anonymous, 2002).

Hal terpenting dari dehidrasi bioetanol adalah mengeluarkan air yang masih bercampur dengan bioetanol yang dihasilkan dari proses destilasi. Jika digunakan sebagai bahan bakar (*biofuel*) perlu lebih dimurnikan lagi hingga mencapai 99% yang lazim disebut *fuel grade ethanol* (FGE). Untuk memperoleh etanol dengan kadar 99%, dapat dilakukan

melalui pemisahan air yang masih terkandung di dalam campuran azeotropik etanol-air.

Beberapa keuntungan dari penggunaan bioetanol sebagai bahan bakar antara lain :

- Mengurangi pengikisan lapisan ozon melalui penurunan emisi oksida karbon di udara.
- Sepenuhnya dapat diperbaharui.

Menekan laju peningkatan CO<sub>2</sub> di udara melalui fotosintesis oleh tumbuhan; sementara jika menggunakan bahan bakar fosil akan terjadi penambahan jumlah karbon di udara akibat pengeluaran sumber karbon yang selama ini ada di dalam perut bumi.

Berdasarkan permasalahan di atas, maka pada penelitian ini akan dilakukan dehidrasi/pengeringan bioetanol yang dihasilkan dari proses destilasi dengan menggunakan metode penyaringan molekular dengan memanfaatkan *zeolite molecular sieve* (ZMS) alam Indonesia yang diambil di daerah Kecamatan Bayah Provinsi Banten yang telah dimodifikasi.

## METODE PENELITIAN

Penelitian ini akan dilaksanakan pada bulan April–September 2009 di Laboratorium SBRC-LPPM IPB Bogor. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah NaOH, HCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolit alam, zeolit 3A, etanol, dan aqua DM. Peralatan yang digunakan adalah alat destilasi, oven, tanur, *Stirer-heater*, pompa vakum, GC, Autosorb-6B, XRF.

**Modifikasi Zeolit.** Zeolit yang akan digunakan diperoleh dari Daerah Bayah Provinsi Banten, dimana komposisi utama dari zeolit meliputi campuran klinoptilolit dan mordenit. Bentuk dan ukuran zeolit yang digunakan adalah pasir (3 mm) dan powder (150 mesh). Proses modifikasi dilakukan dalam dua tahap: (1) Acidifikasi menggunakan asam, (2) Pengkayaan ion Al<sup>3+</sup> ke dalam struktur zeolit alam yang digunakan.

**Acidifikasi.** Proses ini dilakukan dengan memanaskan zeolit alam ukuran 150 mesh pada suhu 50°C menggunakan larutan HCl 1,5 M dengan perbandingan 150 gram zeolit/1500 mL HCl selama 5 jam sambil diaduk (Hertzengerg *et al* 1991). Hasil yang diperoleh kemudian disaring, dicuci dengan aqua DM, lalu dikeringkan semalam pada suhu 120°C. Hasil yang diperoleh dianalisis

komposisi kimianya terutama kandungan logam-logam yang tidak diinginkan serta dilakukan pengujian terhadap luas permukaan, volume pori, dan diameter pori rata-ratanya.

**Pengkayaan ion  $Al^{3+}$ .** Zeolit yang diperoleh pada tahap I dikalsinasi pada  $500^{\circ}C$  selama 2 jam. Zeolit yang telah dikalsinasi tersebut ditimbang sebanyak 100 gram, di-slurry dalam 2L aqua DM. Kemudian ditambahkan 60 gram NaOH (dalam 100 mL Aqua DM) dan dipanaskan pada suhu  $50^{\circ}C$  selama 40 menit. Selanjutnya ditambahkan  $Al_2O_3$  34 gram (dalam 50 mL Aqua DM) dan  $Al(NO_3)_3$  250 gram (dalam 100 mL Aqua DM). Lalu dipanaskan lagi pada suhu  $95^{\circ}C$  ( $\pm 4$  jam) (Leonard 1981; Sun 1983; Narayana *et al* 1992; Kuznicki *et al* 2002). Hasil yang diperoleh disaring menggunakan penyaring vakum, dicuci dengan aqua DM (sebanyak 2000 mL), dikeringkan semalam pada suhu  $110^{\circ}C$ , dan terakhir dikalsinasi kembali selama 3 jam pada  $500^{\circ}C$ . Hasil yang diperoleh dianalisis komposisi kimianya serta dilakukan pengujian terhadap luas permukaan, volume pori, dan diameter pori rata-ratanya.

**Dehidrasi Bioetanol.** Bahan baku bioetanol yang digunakan dalam penelitian ini adalah etanol komersil yang ada di pasaran dengan konsentrasi yang disesuaikan dengan produk bioetanol yang umum disintesis di laboratorium. Etanol yang digunakan dipanaskan sampai membentuk fase uap. Selanjutnya dilewatkan melalui kolom yang berisi zeolit alam (ZA) yang telah diaktivasi dan dimodifikasi (ZMS) serta zeolit komersil 3A. Pada penelitian ini diharapkan molekul-molekul air yang berukuran lebih kecil akan masuk ke dalam pori-pori zeolit tersebut,

sedangkan molekul etanol yang lebih besar akan ditolak oleh molekul zeolit. Molekul etanol yang ditolak oleh zeolit dialirkan ke dalam kondensor untuk dikondensasi menjadi etanol dalam bentuk cair.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

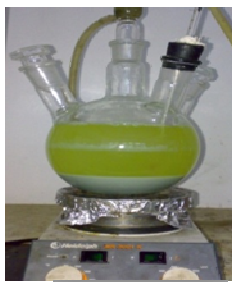
### Karakteristik Zeolit Alam (ZA)

Zeolit yang digunakan pada penelitian ini adalah zeolit alam (ZA) yang diperoleh dari PT. Transindo Raya yang berasal dari daerah Bayah Provinsi Banten. Karakteristik awal zeolit alam yang digunakan mengandung beberapa senyawa oksida anorganik. Komposisi kimia zeolit alam Bayah dapat dilihat pada tabel 1.

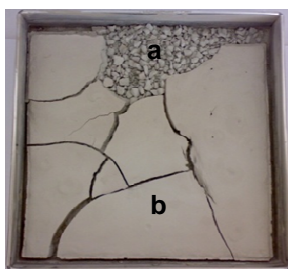
Hasil tersebut di atas diperoleh dari analisis sampel zeolit alam 150 mesh yang dilakukan di Laboratorium & Technical Services Pertamina. Dari Tabel 1 dapat dilihat, berdasarkan pada kandungan silika dan alumina dari zeolit Bayah, maka zeolit tersebut dapat digolongkan ke dalam zeolit dengan kandungan silika menengah (*intermediate silica zeolites*) dimana perbandingan Si/Al adalah 5,6 (Flanigen 1980). Zeolit dengan kandungan silika tinggi memiliki sifat hidrofobik, sebaliknya zeolit dengan kandungan alumina tinggi bersifat hidrofilik (Flanigen 1980). Zeolit dengan perbandingan Si/Al mendekati 10 lebih bersifat hidrofobik, sehingga kemampuan adsorpsinya terhadap air menjadi berkurang (menurun). Oleh karena itu, agar zeolit alam dapat digunakan sebagai adsorben terhadap air, maka perlu diberi perlakuan penambahan ion aluminium ke dalam kerangka zeolit.

**Tabel 1.** Komposisi Kimia Zeolit Bayah

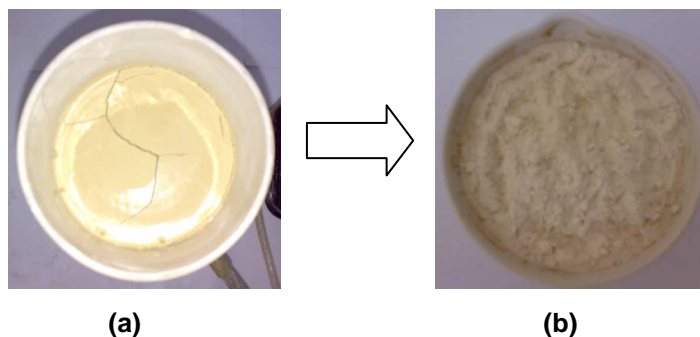
No	Senyawa	Satuan (%)	Metode
1	$Al_2O_3$	10,57	XRF
2	$SiO_2$	67,18	XRF
3	$Na_2O$	1,09	XRF
4	$K_2O$	2,31	XRF
5	$MgO$	0,77	XRF
6	$CaO$	3,27	XRF
7	$TiO_2$	0,14	XRF
8	$Fe_2O_3$	1,18	XRF
9	$P_2O_5$	0,04	XRF



**Gambar 1.** Proses Perlakuan Zeolit Menggunakan HCl 1,5 M (direfluks selama 5 jam pada kecepatan putar 300 rpm)



**Gambar 2.** Zeolit Hasil Perlakuan dengan HCl 1,5 M (pasta zeolit yang dikeringkan dalam wadah aluminium, a. bagian yang telah dihancurkan untuk digunakan pada proses selanjutnya, b. pasta zeolit kering yang belum dihancurkan)



**Gambar 3.** Zeolit Hasil Modifikasi (a.) Hasil penyaringan, dan (b.) setelah proses pengeringan dan kalsinasi

#### Acidifikasi dan Modifikasi Zeolit Alam

Perlakuan pendahuluan terhadap zeolit alam sebelum dimodifikasi menjadi zeolit yang diinginkan dilakukan dengan menggunakan HCl 1,5 M. Tujuan dari perlakuan tersebut adalah untuk menghilangkan logam-logam yang tidak diinginkan yang masih terkandung di dalam zeolit alam yang akan digunakan. Zeolit alam direfluks dalam larutan HCl 1,5 M selama 5 jam dengan kecepatan putaran 300 rpm (Gambar 1). Hasil yang diperoleh terdapat larutan yang berwarna hijau pucat (muda), larutan tersebut diperkirakan

mengandung senyawa  $\text{FeCl}_2$  yang berwarna hijau pucat. Sebagian dari serbuk besi yang tidak larut menempel pada permukaan magnetik stirrer pada saat terjadinya proses.

Zeolit yang diperoleh kemudian dicuci dan selanjutnya dikeringkan selama sehari semalam pada suhu  $120^\circ\text{C}$ . Zeolit hasil yang diperoleh setelah pengeringan dapat dilihat pada Gambar 2.

Zeolit yang diberi perlakuan asam menampakkan pori-pori yang lebih terbuka (lebih besar) jika dibandingkan dengan zeolit alam. Modifikasi dilakukan terhadap zeolit

yang telah beri perlakuan asam dan diperoleh hasil seperti yang terlihat pada Gambar 3.

Gambar di atas menunjukkan zeolit hasil modifikasi sebelum dan sesudah dilakukan pengeringan. Hasil analisis sampel yang dilakukan terhadap zeolit yang diberi perlakuan asam (ZAA), zeolit hasil pengkayaan ion  $Al^{3+}$ , dan zeolit komersil 3A dapat dilihat pada tabel 2.

### Zeolit Alam Hasil Acidifikasi (ZAA)

Zeolit alam setelah proses acidifikasi memiliki karakteristik seperti yang terlihat pada Tabel 2.

### Zeolit hasil modifikasi (ZMS)

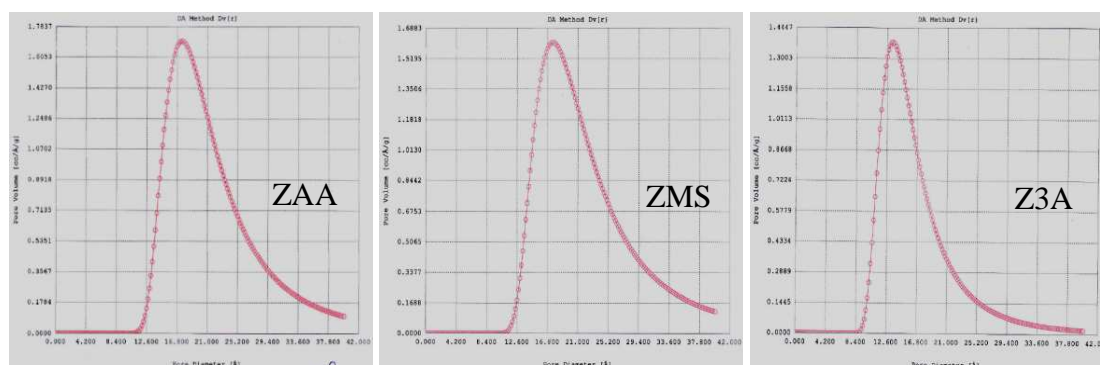
Zeolit hasil proses acidifikasi selanjutnya diberi perlakuan dengan penambahan ion  $Al^{3+}$  ke dalam kerangka zeolit yang bertujuan untuk memperkecil perbandingan kandungan Si/Al terhadap zeolit yang akan dimodifikasi yang nantinya akan digunakan pada proses dehidrasi bioetanol.

### Zeolit Komersil 3A

Sementara itu, zeolit komersil 3A digunakan pada penelitian ini sebagai pembanding dalam penentuan karakteristik dari zeolit yang diberi perlakuan asam dan pengkayaan ion  $Al^{3+}$ . Gambar 4 menunjukkan Grafik hubungan antara diameter pori dan volume pori dari zeolit yang diberi perlakuan asam (ZAA), yang dimodifikasi melalui penambahan ion  $Al^{3+}$ , dan zeolit komersil 3A.

**Tabel 2.** Hasil uji sampel zeolit menggunakan metode XRF dan Autosorb-6B (Fisisorpsi)  
(Hasil uji pada Laboratorium dan Technical Service Pertamina)

No	Jenis analisis	Metode/alat	Satuan	Sampel Zeolit		
				ZAA	ZMS	Z3A
1.	Komposisi :					
	$Al_2O_3$	XRF	%	7,58	21,48	21,02
	$SiO_2$			66,36	58,80	41,41
	$Na_2O$			0,37	1,03	10,39
	MgO			0,38	0,28	1,96
	$K_2O$			1,92	1,13	0,18
	CaO			0,70	0,49	0,17
	$TiO_2$			0,09	0,07	0,14
	$Fe_2O_3$			0,71	0,52	1,09
	$P_2O_5$			0,01	-	0,03
	$SO_3$			0,03	0,02	0,03
	BaO			0,02	0,02	0,02
	Cl			0,04	-	0,11
2.	Surface area	Autosorb-6B	$m^2/g$	55	66	322
3.	Pore volume		cc/g	0,15	0,21	0,35
4.	Avg.Pore Diameter		Å	111	125	43



**Gambar 4.** Grafik hubungan antara diameter pori dengan volume pori zeolit ZAA, ZMS, dan 3A

Berdasarkan pada gambar 4, terlihat bahwa perbandingan diameter pori dari ketiga sampel zeolit (ZAA, ZMS, dan Z3A) menunjukkan bahwa diameter pori zeolit 3A lebih kecil dari ZAA dan ZMS. Hal ini berkaitan erat dengan selektivitas dari zeolit terhadap molekul air, dimana zeolit komersil 3A memiliki selektivitas yang lebih baik jika dibandingkan dengan zeolit hasil perlakuan asam (ZAA) dan yang dimodifikasi (ZMS).

### Luas Permukaan, Volume Pori, dan Diameter Rata-Rata Pori

Karakteristik zeolit yang berhubungan dengan luas permukaan, volume pori, dan diameter rata-rata pori dapat dilihat pada Tabel 2. Berdasarkan data hasil analisis tersebut, secara teoritis dapat dijelaskan bahwa kapasitas adsorpsi dan absorpsi dari zeolit berbanding lurus dengan luas permukaan, volume pori, dan diameter rata-rata pori. Jika luas permukaan zeolit semakin besar, maka kemampuan zeolit untuk menyerap senyawa-senyawa lain akan semakin baik. Hal ini disebabkan oleh permukaan interaksi yang lebih luas. Begitu juga dengan volume pori, semakin besar volume pori, maka akan semakin besar daya tampung dari senyawa-senyawa yang akan terjerap dalam pori-pori zeolit.

Berkaitan dengan diameter pori, apabila diameter pori semakin besar, maka akan semakin banyak senyawa-senyawa yang dapat masuk dan melewati pori-pori zeolit. Sebaliknya, semakin kecil diameter pori dari suatu zeolit, maka zeolit tersebut akan semakin selektif dalam menyerap ataupun meloloskan zat-zat yang akan masuk ke dalam pori-pori zeolit. Pada proses dehidrasi bioetanol, kita mengharapkan bahwa pori-pori zeolit yang terbaik adalah yang memiliki ukuran pori yang paling kecil yang tentunya disesuaikan dengan ukuran molekul air dan bioetanol yang akan dipisahkan. Pada penelitian ini, proses dehidrasi bioetanol dilakukan dengan menggunakan zeolit alam dan zeolit hasil modifikasi, serta zeolit komersil 3A digunakan sebagai pembanding.

### Proses Dehidrasi Etanol

Beberapa penelitian sebelumnya tentang proses adsorpsi dan dehidrasi etanol menggunakan zeolit, baik itu zeolit alam, yang dimodifikasi, maupun zeolit komersil dapat dilihat pada tabel 3 di bawah :

**Tabel 3.** Penelitian proses adsorpsi/dehidrasi etanol menggunakan zeolit alam, yang dimodifikasi maupun zeolit komersil 3 A

Peneliti	Metode	Zeolit	Hasil
Carmo dan Gubulin Tahun (1997)	<i>Bath adsorption</i>	Komersil 3A (bentuk bulat dan silinder)	Kemampuan adsorpsinya sama antara bentuk bulat dan silinder
Igbokwe et al (2008)	Kolom perkolasi	Zeolit pelet (dari kaolin dan kaolin)	Zeolit lebih efektif jika dibandingkan kaolin dasar terhadap kemampuan adsorpsi air
Ling et al (2008)	Pervaporasi	PVA zeolite-clay Membranes	Relatif hidrofil sehingga sesuai digunakan untuk separasi campuran etanol-air
Zhan et al (2009)	Pervaporasi	Zeolite-filled PDMS/PVD F Composite Membranes	Performa pervaporasi yang sangat bagus
Ivanova et al (2009)	Adsorpsi skala laboratorium	Klinoptilolit alam	Memungkinkan untuk menggunakan klinoptilolit alam untuk pengeringan etanol

Dari literatur di atas, tidak menjelaskan berapa persentase kenaikan kadar etanol setelah proses adsorpsi, tetapi hanya menjelaskan bahwa zeolit alam, yang dimodifikasi maupun zeolit komersil dapat digunakan sebagai adsorben pada proses dehidrasi etanol.

Sementara pada penelitian ini dilakukan dengan menghitung persentase volume etanol setelah proses adsorpsi/dehidrasi.

Seperti yang telah dijelaskan di atas, proses dehidrasi bioetanol dilakukan dengan menggunakan zeolit komersil 3A, zeolit alam (ZA), dan zeolit yang diperoleh dari hasil modifikasi (ZMS) sebagai kolom yang akan dilalui oleh uap air dan etanol. Metode yang digunakan adalah cara destilasi, dimana campuran azeotropik air-etanol dipanaskan didalam labu destilasi yang diatasnya diletakkan kolom yang telah diisi dengan zeolit sebagai material molekular sieve. Gambar 6 menunjukkan rangkaian alat yang digunakan pada proses dehidrasi bioetanol. Proses dehidrasi dilakukan dalam keadaan vakum pada suhu 65°C. Hal ini dilakukan untuk mempercepat proses penguapan dari campuran sampel azeotropik air-etanol

dengan konsentrasi yang digunakan adalah 95% volume etanol.

Percobaan dilakukan dengan menggunakan zeolit alam, ZMS, dan zeolit 3A masing-masing sebanyak 60 gram. Sedangkan etanol 95% yang digunakan untuk masing-masing proses sebanyak 300 mL. Metode penampungan uap etanol yang dihasilkan dilakukan dengan menggunakan botol sampel seperti yang terlihat pada Gambar 5. Tiap-tiap proses dilakukan sebanyak 3 kali, yaitu : pada 10 ml pertama, 10 ml kedua, dan 10 ml ketiga.

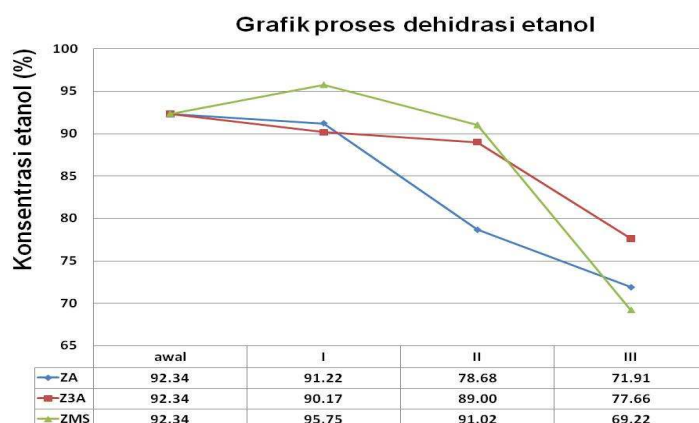
Hasil yang diperoleh dianalisis kadar etanolnya menggunakan alat GC (Gas chromatography) Agilent 6890N yang terdapat di Puslabfor Mabes POLRI yang menggunakan Detektor FID 250°C. Hasil analisis dapat dilihat pada Gambar 6 berikut ini.

Gambar 6 menunjukkan konsentrasi bioetanol awal (dalam hal ini kontrol) dan bioetanol setelah proses dehidrasi menggunakan zeolit-

zeolit yang telah ditetapkan sebelumnya. Berdasarkan gambar di atas, dapat dijelaskan bahwa konsentrasi awal bioetanol yang digunakan adalah 92,34 % volume etanol (sesuai pembacaan alat GC). Setelah proses dehidrasi masing-masing konsentrasi bioetanol dapat dilihat pada gambar 6. Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa konsentrasi bioetanol yang dihasilkan pada proses dehidrasi menggunakan zeolit 3A terjadi penurunan dari kondisi awal 92,34 % menjadi 90,17 % dan turun sampai 77,66 % pada tampungan 10 ml yang terakhir. Sementara konsentrasi bioetanol pada proses dehidrasi menggunakan ZMS, untuk 10 ml pertama terjadi peningkatan konsentrasi dari 92,34 % menjadi 95,75 % volume etanol. Namun, untuk tampungan 10 ml kedua dan ketiga secara berurut turun menjadi 91,02 % dan 69,22 %. Sedangkan untuk proses dehidrasi menggunakan zeolit alam yang telah diaktivasi selama 3 jam pada suhu 220°C (Pruksathorn *et al*, 2009) juga mengalami penurunan dari 92,34 % menjadi 91,22 %, 78,68 %, dan 71,91 % volume etanol pada tampungan 10 mL ketiga.



**Gambar 5.** Rangkaian Alat yang Digunakan pada Proses Dehidrasi Bioetanol



**Gambar 6.** Grafik Proses Dehidrasi Bioetanol Menggunakan Zeolit Molekular Sieve

Berdasarkan gambar 6, ZMS I lebih baik jika dibandingkan dengan sampel yang lain kemungkinan dikarenakan zeolit masih dalam kondisi belum jenuh. Penyebab lain kemungkinan uap etanol yang terkondensasi diserap oleh pompa vakum pada saat proses destilasi-adsorpsi sehingga konsentrasi etanol menjadi berkurang setelah proses. Hal ini perlu dilakukan perbaikan terhadap disain alat dehidrasi itu sendiri sehingga hasil yang diharapkan dapat dicapai. Sementara pada kontrol tidak diberi perlakuan apa-apa.

Berdasarkan hasil yang diperoleh menunjukkan adanya kecenderungan bahwa dari ketiga tipe zeolit yang digunakan pada proses dehidrasi bioetanol, zeolit yang dimodifikasi memberikan hasil yang relatif lebih baik jika dibandingkan dengan zeolit komersil 3A dan zeolit alam walaupun belum mencapai konsentrasi bioetanol maksimum yang diharapkan yaitu mencapai 99,5 % (sesuai SNI). Namun jika kita merujuk kepada fungsi zeolit sebagai molekular sieve, dimana zeolit dapat mengadsorpsi air sampai dengan 22% berat yang dimilikinya ([www.molecularsieve.org](http://www.molecularsieve.org)) maka hasil yang diperoleh tersebut tidaklah begitu mengecewakan. Secara teoritis jika 60 gram zeolit yang digunakan, maka kemungkinan air yang dapat diadsorpsi oleh zeolit adalah sebesar 13,2 gram. Apabila kita asumsikan densitas air adalah 1 g/ml, maka jumlah air yang dapat diadsorpsi oleh zeolit adalah 13,2 ml. Itu pun jika kondisinya normal, tetapi jika air yang diadsorpsi merupakan campuran azeotropik air-etanol, tidak menutup kemungkinan etanol juga ikut teradsorpsi oleh zeolit. Hal ini dapat dilihat dari terjadinya pengurangan volume sampel etanol setelah akhir proses dehidrasi. Lebih jelasnya massa 13,2 gram dari kapasitas adsorpsi zeolit merupakan campuran antara air dan etanol.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang telah dipaparkan di atas, dapat diambil beberapa kesimpulan :

1. Karakteristik zeolit yang diperoleh melalui proses acidifikasi dan pengkayaan ion  $Al^{3+}$  telah menunjukkan sifat yang relatif lebih baik dibandingkan dengan zeolit alam itu sendiri.
2. Proses dehidrasi yang dilakukan menggunakan tiga tipe zeolit menunjukkan bahwa ZMS (zeolit yang dimodifikasi) memberikan hasil yang relatif lebih baik jika dibandingkan dengan zeolit 3A dan zeolit alam.

3. Terjadi peningkatan konsentrasi bioetanol sebesar 3,41 % yakni dari 92,34 % menjadi 95,75 %.

## SARAN

Sebagai tindak lanjut dari penelitian ini adalah:

1. Perlu dilakukan perbaikan / pencarian metode yang lebih baik dan murah dalam hal proses modifikasi zeolit alam sebagai material molekular sieve yang nantinya dapat digunakan tidak hanya untuk dehidrasi bioetanol, akan tetapi dapat digunakan dalam bidang-bidang lain tanpa harus mengimpor dari luar.
2. Perlunya dikembangkan metode pembentukan granulasi zeolit dengan bahan yang mudah didapat di alam Indonesia yang sifatnya mendukung kemampuan dan kemampuan zeolit sebagai material molekular sieve.
3. Perlu perbaikan terhadap disain alat yang akan digunakan pada proses dehidrasi bioetanol yang menggunakan zeolit molekular sieve sebagai material pengisi kolom.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Kementerian Ristek Republik Indonesia melalui Panitia Program Insentif Peningkatan Kapasitas Iptek Sistem Produksi atas segala biaya yang telah diberikan sehingga terlaksananya penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Onuki, Shinnosuke. 2006. Bioethanol: Industrial production process and recent studies. [www.public.iastate.edu/~tge/courses/ce521/sonuki.pdf](http://www.public.iastate.edu/~tge/courses/ce521/sonuki.pdf). [ 13 Februari 2009].
2. Nurdyastuti, I. 2005. Teknologi Proses Produksi Bio-Ethanol. Prospek pengembangan bio-fuel sebagai substitusi bahan bakar minyak. [www.geocities.com/markal\\_bppt/publish/biofbbm/biindy.pdf](http://www.geocities.com/markal_bppt/publish/biofbbm/biindy.pdf). [13 Agustus 2008].
3. Kohl, Scott. 2004. Ethanol 101-7: Dehydration. ETHANOLTODAY. Maret 2004. [http://www.ovsclub.com.vn/datapic/File/Ethanol\\_Dehydration.pdf](http://www.ovsclub.com.vn/datapic/File/Ethanol_Dehydration.pdf). [13 02 2009].



4. Anonymous. 2002. Ethanol: Useful information and resources. [http://www.ethanolindia.net/molecular\\_sieves.html](http://www.ethanolindia.net/molecular_sieves.html). [30 Maret 2009].
5. Hertzengerg, EP, Murray BD, Pasquale GM, dan Winqvist BHC. 1991. Process for dealumination and ion exchange of zeolites. U.S. Patent. Number 5.057.472.
6. Leonard, JJ. 1981. Preparation of zeolite A by hydrothermal treatment of clinoptilolite. U.S. Patent. Number 4.247.524.
7. Sun, HN. 1983. Two step process for preparation of zeolite A by hydrothermal treatment of clinoptilolite. U.S. Patent. Number 4.401.634.
8. Narayana, M dan Murray BD. 1992. Process for realuminating zeolites. U.S. Patent. Number 5.118.484.
9. Kuznicki SM, Langner TW, Curran JS, and Bell VA. 2002. Method of forming high aluminum aluminosilicate zeolites. U.S. Patent Number 6.413.492.
10. Flanigen EM. 1980. Molecular sieve zeolite technology-The First Twenty-Five Years. Plenary Paper-Technology. Pure and Appl. Chem. Vol.52, pp 2191-2211. Great Briatain : Pergamon Press Ltd.
11. Carmo MJ, Gubulin JC. 1997. Ethanol-water adsorption on commercial 3A zeolite: kinetic and thermodynamic data. Braz J Chem Eng 14 (3). [terhubung berkala].
12. Igbokwe PK, Okolomike RO, Nwokolo SO. 2008. Zeolite for drying of ethanol-water and methanol-water systems from nigerian clay resource. Journal of the university of Chemical Technology and Metallurgy. 43 (1): 109 – 112.
13. Ling LK, Ghazali M, dan Sadikin AN. 2008. Pervaporation of ethanol-water mixture using PVA zeolite-clay membranes. Jurnal Teknologi, pp 167-177. Universiti Teknologi Malaysia.
14. Zhan X, Li JD, Chen J, dan H JQ. 2009. Pervaporation of ethanol-water mixtures with high flux by zeolite-filled PDMS/PVDF composite membranes. Chinese journal of polimer science. 27 (6): 771 – 780.
15. Ivanova I, Damgaliev D, dan Kostova M. 2009. Adsorption separation of ethanol-water liquid mixtures by natural clinoptilolite. Journal of the university of Chemical Technology and Metallurgy. 44 (3): 267 – 274.
16. Pruksathorn, P and Vitidsant T. 2009. Production of Pure Ethanol from Azeotropic Solution by Pressure Swing Adsorption. Am. J. of Engg. & Applied Sci., 2 (1): 1-7. Science Publications.
17. [www.molecularsieve.org](http://www.molecularsieve.org)